

Attorney Docket No. Q68421
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Yoshinori NISHIKI, et al.

Appln. No.: 10/062,442

Group Art Unit: 1745

Confirmation No.: 2590

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: February 5, 2002

For: ELECTRODE-MEMBRANE ASSEMBLY AND PROCESS FOR THE PREPARATION
THEREOF

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

for John Callahan Reg. No. 32,607
Mark Boland
Registration No. 32,197

Enclosures: Japan 2001-029473

Date: June 13, 2002

RECEIVED
JUN 18 2002
TECHNOLOGY CENTER 1100



日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 2月 6日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-029473

[ST.10/C]:

[JP2001-029473]

出 願 人
Applicant(s):

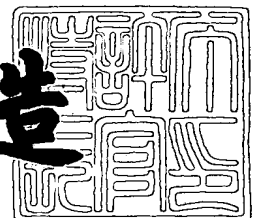
ペルメレック電極株式会社
有限会社 ミレーヌコーポレーション

RECEIVED
JUN 18 2002
TECHNOLOGY CENTER 1700

2002年 2月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3010296

【書類名】 特許願

【整理番号】 00423

【提出日】 平成13年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C25B 11/03

【発明の名称】 電極-膜接合体及びその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市藤沢1丁目1番の23の304

 【氏名】 錦 善則

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都町田市本町田3006番地30

 【氏名】 島宗 孝之

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市遠藤733-2

 【氏名】 古田 常人

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区坂下町11-33-107

 【氏名】 木本 協司

【特許出願人】

 【識別番号】 390014579

 【氏名又は名称】 ペルメレック電極株式会社

 【代表者】 横山 滋充

【特許出願人】

 【識別番号】 599034158

 【氏名又は名称】 有限会社 ミレーヌコーポレーション

 【代表者】 木本 美南子

【代理人】

 【識別番号】 100086726

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 浩之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016517

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715257

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極－膜接合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方が多孔性である 1 対の電極板、及び該電極板間に位置しかつその一部が前記電極板の多孔部に進入し、更に加水分解により遊離のイオン交換基に変性できる官能基を有する熱可塑性樹脂膜とを含んで成ることを特徴とする電極－膜接合体。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂膜が、スルホン酸基を有する含フッ素イオン交換樹脂膜の前駆体として機能するパーフルオロカーボン重合体膜である請求項 1 に記載の電極－膜接合体。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂膜が、ホスホン酸基を有する含フッ素イオン交換樹脂の前駆体として機能するパーフルオロカーボン重合体である請求項 1 に記載の電極－膜接合体。

【請求項 4】 熱可塑性樹脂が、テトラフルオロエチレンと、スルホニルフルオリドを官能基として有するフルオロビニル化合物の共重合体である請求項 1 に記載の電極－膜接合体。

【請求項 5】 少なくとも一方が多孔性である 1 対の電極板、及び該電極板間に位置しかつその一部が前記電極板の多孔部に進入し、更に遊離のイオン交換基を有するイオン交換膜とを含んで成ることを特徴とする電極－膜接合体。

【請求項 6】 請求項 5 の電極－膜接合体を含んで成ることを特徴とする燃料電池。

【請求項 7】 請求項 5 の電極－膜接合体を含んで成ることを特徴とするゼログャップ型電解槽。

【請求項 8】 少なくとも一方が多孔性である 1 対の電極板間に、加水分解により遊離のイオン交換基に変性できる官能基を有する熱可塑性樹脂膜を位置させ、外力を加えて前記熱可塑性樹脂膜を変形させてその一部を前記多孔性電極板の多孔部に進入して一体化し、次いで加水分解により前記官能基を離脱させて遊離のイオン交換基に変性することを特徴とする電極－膜接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池や工業電解用等の電気化学装置に使用できる電極－膜接合体、特に電極－熱可塑性樹脂膜接合体や電極－イオン交換膜接合体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電気化学プロセスは電気エネルギーと化学エネルギーの変換を可能にする物理化学的手段であり、クリーンで高効率の工業プロセスや発電システムとして多種多様な応用プロセスが研究され工業的に利用されている。

従来からイオン伝導性を担う支持電解質を溶解した液状の電解質が使用されてきたが、近年固体状の電解質を利用した装置の開発が進められている。このような高分子固体電解質は液体の電解質と異なり、①水溶性の電解生成物の分離が容易になる、②気体生成物の純度が向上する、③水電解の場合は、水の補給を制御するだけで良く、電解質の濃度管理が不要になる、④電解槽構造が安全かつ簡単になる等の効果が生じる。

【 0 0 0 3 】

例えば工業電解の分野で最も大規模で利用されている食塩電解でも、旧来の水銀法プロセスやアスベスト法プロセスが、高分子固体電解質であるフッ素樹脂からなるイオン交換膜を使用するプロセスに変換されている。

更にリチウム電池などでもマトリクスとなる樹脂に含フッ素系電解質を保持させた高分子固体電解質が開発されている。又水素と酸素を原料とする燃料電池の分野でも従来のアルカリ水溶液型、リン酸型から高分子固体電解質型燃料電池（PEFC）に注目が移ってきている。この高分子固体電解質型燃料電池は、従来型に比較して簡便でかつ大きな出力密度が得られるため、自動車用及び局所発電装置用等の今後のクリーンな電源として重要な開発テーマとなっている。

これらの電気化学装置では、炭化水素系樹脂では得られない耐久性を付与するために、前記高分子固体電解質の材料として、価格的な不利は甘受して、フッ素系樹脂を骨格とするスルホン酸基を交換基とする樹脂が汎用されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

前述の電池や電解槽で使用される高分子固体電解質は、イオン伝導及び反応物と生成物との分離特性の他に、エネルギー面から電気抵抗値が重要な特性である。特に高電流密度で運転を行う場合には、電気抵抗値が高いと電気化学的プロセスとして利用できなくなることもある重要な問題となる。

高分子固体電解質の電気抵抗による電圧損失を小さくするために、シート状に成形した高分子固体電解質膜の厚さを薄くすることが試みられ、従来は200 μ m程度であったパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子固体電解質膜の膜厚が現在では25-50 μ m程度まで減少している。

【0 0 0 5】

このような薄膜化加工により高分子固体電解質膜の抵抗損失は小さくなるが、一方では高分子固体電解質膜自身の物理的な強度が低下してその取り扱いが困難になるという問題点が生じている。特に最近注目の高分子固体電解質型燃料電池)では、発電電圧を大きくすることがエネルギー効率を上げるために最も重要である。通常の膜-電極-膜接合体 (MEA, Membrane Electrode Assembly) では、高分子固体電解質表面に電極を形成するために、膜強度が大きいことが必要な条件であり、そのために電気抵抗を犠牲にして膜強度を確保している。前述の通り最近では膜厚が25 μ mという低電気抵抗の高分子固体電解質膜が開発されながら、電気抵抗が大きくなることを承知で膜厚を厚くし、機械的強度向上のために補強材を組み込み、あるいは当初から補強材で補強した高分子固体電解質膜 (イオン交換膜) が製造されているのが現状である。補強材として十分に薄く強度の高い材料が開発され高分子固体電解質膜中で使用できるが、補強部分に通電できないため、やはり抵抗損失の増大は避けられない。

【0 0 0 6】

電気抵抗を低下させるためには、膜厚を薄くすること以外に、膜のイオン交換容量を増加させれば良いが、イオン交換容量を増加させると一般に成膜性が悪くなり、膜としての強度が十分取れなくなるため、イオン交換容量を無闇に増加させることはできない。

このような理由から十分に電気抵抗値が低い高分子固体電解質膜が得られてい

るにもかかわらず、機械的強度の低下という実用化に対する障害が存在している。

【0007】

他方、膜と電極の接合が不十分であると、局部的な電流集中が生じやすく、良好な性能が得難くなる。これを改善するために特開平6-251782号公報及び特開平8-329962号公報では、それぞれパーフルオロカチオン交換膜と燃料電池用電極との接合体の製造法、及び多孔性PTFEの中に電極触媒と電解質を含む電極体と電解質膜の接合体が開示されている。特開平10-284087号公報、特開平10-334923号公報及び特開平11-288727号公報では、燃料電池の性能向上のために、イオン交換容量の異なるプロトン伝導性ポリマーを含む電極触媒層を形成した上で接合体を得る方法が開示されている。又特開平11-135136号公報及び特開平11-339824号公報では、ホスホン酸基を有するイオン交換膜と電極の接合体の製造方法が開示されている。又WO 00/63991では、膜の抵抗そのものを低減するために、ホスホン酸基を有する新規なイオン交換膜の合成法を開示している。

【0008】

これらの改良法により電池及び電解性能は大きく向上するが、接合体としての強度が十分ではなく、かつ利用できる膜成分に限度があり、抵抗は小さいが成膜性の悪い高分子固体電解質膜しか提供できないという欠点があった。

本発明は、これらの従来技術の問題点を解消し、物理的強度が不足する材料を使用する場合でも全体としては十分な強度を有しかつ低抵抗である電極-膜接合体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも一方が多孔性である1対の電極板、及び該電極板間に位置しかつその一部が前記電極板の多孔部に進入し、加水分解により遊離のイオン交換基に変性できる官能基を有する熱可塑性樹脂膜とを含んで成ることを特徴とする電極-膜接合体、及びこの官能基を有する熱可塑性樹脂膜を加水分解して遊離のイオン交換基を有するイオン交換膜に変性した電極-膜接合体、及び少なくとも一方が多孔性である1対の電極板間に、加水分解により遊離のイオン交換基

に変性できる官能基を有する熱可塑性樹脂膜を位置させ、外力を加えて前記熱可塑性樹脂膜を変形させてその一部を前記多孔性電極板の多孔部に進入して一体化し、次いで加水分解により前記官能基を離脱させて遊離のイオン交換基に変性することを特徴とする電極－膜接合体の製造方法である。本発明の電極－膜接合体は、燃料電池やゼロギャップ型電解槽の電極として好ましく使用できる。なお特に指定がない限り、本発明では膜の前駆体となる官能基を有する膜状の重合体を熱可塑性樹脂膜と称し、遊離のイオン交換基を有する重合体を膜状のイオン交換膜と称する。

【 0 0 1 0 】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の電極－膜接合体は、メタノール等の炭化水素原料を含む水素負極（陽極）と酸素正極（陰極）からなるPFEC燃料電池、あるいはガス電極を用いる工業電解、酸素発生やオゾン発生用陽極、水素発生陰極等を用いるゼロギャップ型電解槽に使用すると特に有効である。

本発明は、比較的成膜性の劣る材料を使用して電極－イオン交換膜接合体を製造する場合でも最終的な接合体が満足できるレベルの機械的強度を有する接合体を提供しようとするものである。本発明における「成膜性」とは、膜原料を成形したシート状の膜が、単独で成形された形状に保持できる能力を意味する。

低重合度の原料又は高イオン交換容量の原料から製造される膜は抵抗が低く、従って電圧損失が小さいため、例えば燃料電池の電極用隔膜として使用すると、高い効率で電流を取り出すことができる。又同じ原料を使用する場合は、膜厚を薄くするほど抵抗が低くなり高い効率で電流を取り出すことができる。

【 0 0 1 1 】

しかしながらこのような低電気抵抗の原料で製造した膜はいずれも機械的強度が劣り成膜性が悪くなる。つまり一般的には、成膜性が良いと電気抵抗値が高く、電気抵抗値が低いと成膜性が悪くなることになり、成膜性が良かつ電気抵抗値が低い膜が従来は実質的に存在しなかったのである。

本発明はこのような従来技術の欠点を解消しようとするもので、良好な成膜性と低電気抵抗値という従来は相反するものと認識されていた両特性を具有する電

極－膜接合体を提供する。

具体的には、成膜性が劣る原料から成形されたイオン交換膜又はその前駆体である熱可塑性樹脂膜を少なくとも一方が多孔性である1対の電極で挟み付ける。成膜性が劣る材料、例えばイオン交換容量の大きい熱可塑性樹脂は弾性を有し、電極で挟み付けることにより前記熱可塑性樹脂等の一部が多孔性電極の多孔部に進入又は圧入され、熱可塑性樹脂が電極に保持されかつ一体化する。この熱可塑性樹脂自体の成膜性は劣っても電極により保持され電極と一体化した電極－膜接合体となることにより、機械的強度が強化されて燃料電池や電解槽でイオン交換膜等として使用されても成膜性が悪いことに起因する不都合が生じることがない。しかも成膜性の悪い材料は低電気抵抗であるため、電圧損失が僅かで効率の良い電解反応や発電を行うことができる。このように電気抵抗が小さいにもかかわらず成膜性が悪いため使用できなかった高分子固体電解質が、本発明により使用可能になる。

【 0 0 1 2 】

又一般にスルホン酸基、ホスホン酸基やカルボン酸基等に変性しうる官能基を有する熱可塑性樹脂は、弾性が高く、機械的変形及び加工がしやすく伸縮性及び柔軟性が優れている一方、遊離のイオン交換基を有すると伸縮性が劣り変形しにくい。

通常高分子固体電解質は膜状に成形された後、電解槽に装着されるが、電解質を膜状に成形するには、ある程度の重合度を有する原料が必要となり、このような原料として例えばNafion (Du Pont社の商品) が知られている。重合度が低い原料は伝導性は優れているが成形加工が困難で通常は利用されない。

重合度が低い原料 (高分子固体電解質) を電極－膜接合体中で安定に使用するためには、その官能基を有する熱可塑性樹脂を前もって最終形態の膜状には加工せずに、前駆体である熱可塑性樹脂として多孔性電極に進入又は圧入して一体化して電極－膜接合体とした後に、加水分解して前記官能基を脱離して遊離のイオン交換基に変換する。この状態では熱可塑性樹脂が多孔性電極に進入又は圧入して接合が安定化するとともに、引き続き官能基をイオン交換膜に変性させたときでも十分な機械的強度を電極－膜接合体に付与する。

【 0 0 1 3 】

本発明では、スルホン酸基、ホスホン酸基やカルボン酸基等に変性しうる熱可塑性樹脂を原料として使用することが望ましく、このような熱可塑性樹脂を使用することにより熱可塑性樹脂の弾性を利用して該熱可塑性樹脂の一部をより容易に電極の多孔部に進入又は圧入させるようにさせることができる。そして進入又は圧入後に熱可塑性樹脂を変性し、遊離のイオン交換基を有するイオン交換膜とすると前記多孔部に進入又は圧入した部分が硬化して電極と膜の接合がより強固になる。

【 0 0 1 4 】

以上の説明から分かるように本発明で使用する熱可塑性樹脂あるいはイオン交換膜は成膜性の悪い材料を使用する際にその効果が最も顕著になる。このイオン交換膜又は熱可塑性樹脂としては、遊離のスルホン酸を有する含フッ素イオン交換樹脂であるパーフルオロカーボン重合体又はその前駆体である官能基が保護されたパーフルオロカーボン重合体が好ましく使用できる。熱可塑性樹脂の望ましい例は、テトラフルオロエチレン (T F E) とスルホン酸基を有する含フッ素イオン交換樹脂の前駆体であるフルオロビニル化合物との共重合体である。重合体の成分中の T F E モノマーと前駆体を有するフルオロビニルモノマーとの比率及び各モノマーの種類により、変性後の膜の物性は顕著に異なり、1.2~1.5mm当量／乾燥樹脂以上のイオン交換容量を有する膜は試験的には得られているが、機械的強度がないため単独膜としての成型が困難であり、使用に耐えない。このため、市販されている膜は1mm当量／乾燥樹脂以下であり、電気抵抗は容量の低下と共に増大するため好ましくない。又他の熱可塑性樹脂の望ましい例として、最近ではホスホン酸基を有する含フッ素イオン交換樹脂の前駆体であるフルオロビニル化合物との共重合体がある。しかしながら本発明の接合体に使用される熱可塑性樹脂あるいはイオン交換膜はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 1 5 】

具体的なフルオロビニル化合物として $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{Op}-(\text{CF}_2)_n-\text{A}$ があり、ここで $n=2\sim 3$ 、 $p=1$ 、 $m=0\sim 1$ 、 $\text{X}=\text{CF}_3$ 、 $\text{A}=-\text{SO}_2\text{F}$ (スルホンフルオリド) 又は $-\text{PO}(\text{OR})_2$ (ここで、Rは炭素原子数が1~10のアルキル基ある

いはアリル基である。

共重合反応は、水系の場合は、オートクレーブ内をT F Eガス雰囲気とし、パーフルオロアンモニウム塩、p H緩衝剤を純水中に溶解させ、ラジカル反応開始剤を入れた後、官能基を有するモノマーを溶解させ、T F Eガスを注入しながら30～60℃の加温加圧下で重合反応を行う。非水系の場合は、希釈剤である1, 1, 2-トリクロロ1, 2, 2-トリフロロエタンなどに官能基を有するモノマーをまず溶解させ、ラジカル反応開始剤を添加した後、T F Eガスを注入しながら30～60℃に加温加圧して重合反応を行う。重合体の組成はモノマー溶液の希釈溶剂量、温度及びT F Eガス圧により調整できる。T F Eの重合反応速度はスルホンフルオライド基を有するパーフルオロビニルエーテル $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ など官能基を有するモノマーの速度より大きいいため、T F Eの圧力を小さくし、又官能基を有するモノマーの濃度を大きくすることにより官能基を有するモノマーの含有率を増加させることができる。

【0016】

本発明で用いる熱可塑性樹脂は遊離の官能基への変性後に機械的強度を有していなくても良いため、重合度は小さくても良い。

生成するスラリー状の共重合体は最終的には電極と一体化され高温で加圧成形されるため、重合終了後にはローラーなどで0.005mm～1mm程度の薄いシートに成形しておけば良い。

【0017】

電極は一般に、基本機能である電極反応を進行させるための触媒、反応の進行を補助する副成分（ガス輸送のための疎水性層、助触媒等）及び電子などの荷電粒子を輸送する導電性電極基材等からなる。本発明で使用する電極板は、陽極（燃料電池の負極）及び陰極（燃料電池の正極）の少なくとも一方を多孔性とし、その孔径は10nmから0.1mmであることが望ましく、これら1対の電極板間に前記熱可塑性樹脂膜又はイオン交換膜を位置させながら、加熱及び／又は加圧を行うことにより外力を加えて前記熱可塑性樹脂膜又はイオン交換膜を変形させてその一部を前記多孔性電極板の多孔部に進入又は圧入して三次元的界面が形成され電極板と熱可塑性樹脂膜又はイオン交換膜が一体化して電極-膜接合体が構成され

るようにする。

【0018】

本発明の電極板の多孔部は原料及び生成物の移動促進機能も有し、該電極は燃料電池用の場合は化学的安定性や製造コストの面から炭素繊維や炭素粉末等のカーボン製とすることが望ましい。これらのカーボンの三次元的ガス流通路でもある多孔性内壁には、白金や白金-ルテニウム合金等の貴金属又は貴金属酸化物等の電極物質を担持する。カーボン粒子の場合には、電極物質を担持させフッ素樹脂等のバインダーと混合し120～370℃で焼成することにより電極板が得られ、通常この電極板には10～500nmの孔径の多孔部が形成され、原料ガスの供給と生成物の取出しが行われる。前記バインダーとして高分子固体電解質を使用すると接触面積が増大して性能向上が期待できる。

両電極板の外側には好ましくは溝加工が施され空孔を有する給電体を設置し、該給電体から電流を供給し更にガスの供給及び排出を行う。電極板の強度が不足し、平滑性及び均一な接合が維持できない場合は、両電極板間に集電体又は補強材を挟んでも良いが電圧損失が最小になるように設置することが望ましい。

両電極板とも剛体でありそれらの内面間全体にイオン交換膜や熱可塑性樹脂を均一に密着させることが困難である場合には、柔軟性を有する電極板を使用し、又は柔軟性を有する集電体と組み合わせて使用すれば良い。電極板間の距離が0.01mmの場合、0.005～0.02mm程度の変形が可能な柔軟性があれば十分である。給電体や集電体としてチタンやステンレス等の耐食性金属又は合金が使用でき、溝加工を施す代わりにメッシュやルーバーを形成した空孔を有する材料を使用しても良い。

【0019】

本発明を通常の電解用として使用する場合は酸素発生用陽極の触媒としては、イリジウム、白金、ルテニウム、スズ及びチタン等の金属又はそれらの酸化物を使用することが好ましい。オゾン発生用陽極の触媒としては、導電性ダイヤモンド、酸化鉛等が使用できる。これらの触媒は、チタン、タンタル等の耐食性を有する金網、粉末焼結体、金属繊維焼結体上に、熱分解法、樹脂固着法、複合めっき法等により触媒濃度が1～1000 g / m²程度になるように担持する。電極板の

厚さは0.1～5 mmが好ましい。この場合の陽極給電体はチタン等の金属、その合金や酸化物とする。該給電体には、反応ガス及び液供給、生成ガス及び生成物の除去を速やかに行うために疎水性や親水性の材料を分散担持することが望ましい。

又水素発生用陰極の触媒は、白金、ルテニウム等の金属又はそれらの酸化物が好ましく、これらの触媒は、チタン、ニッケル、カーボン及びステンレス等の耐食性を有する金網、粉末焼結体、金属繊維焼結体上に、熱分解法、樹脂固着法、複合めっき法等により触媒濃度が $1 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ 程度になるように担持する。電極板の厚さは0.1～5 mmが好ましい。この場合の陰極給電体はチタン、ステンレス等の金属、その合金や酸化物あるいはカーボンとする。該給電体には、反応ガス及び液供給、生成ガス及び生成物の除去を速やかに行うために疎水性や親水性の材料を分散担持することが望ましい。

【0020】

又本発明を酸素ガス陰極や水素ガス陽極等の工業電解用ガス拡散電極として使用する場合には次のようにする。

酸素ガス陰極の場合、通常の電解には触媒として白金や銀を使用し、過酸化水素製造の白金には黒鉛や金が使用できる。これらの触媒はそのまま板状に成形するか、ニッケル、ステンレス、ジルコニウム、銀及びカーボン等の耐食性を有する板、金網、粉末焼結体、金属繊維焼結体上に、熱分解法、樹脂固着法、複合めっき法等により触媒濃度が $1 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ 程度になるように担持する。この場合の陰極給電体はチタン、ニッケル等の金属、その合金や酸化物あるいはカーボンとする。該給電体には、反応ガス及び液供給、生成ガス及び生成物の除去を速やかに行うために疎水性や親水性の材料を分散担持することが望ましい。又疎水性のシートを陽極と反対側の陰極裏面に形成すると反応面へのガス供給が制御できる。酸素供給量は理論量の1～2倍程度で良く、原料酸素は空気を用い又は市販ポンペを利用でき、更に別に設置した電解槽で水電解により製造し、又はP S A装置により空気から濃縮したものを使用しても良い。一般に酸素濃度が高いほど、大きな電流を流すことができる。

【0021】

水素ガス陽極の場合、触媒として白金やその合金を使用することが好ましい。これらの触媒はそのまま板状に成形するか、チタンやカーボン等の耐食性を有する板、金網、粉末焼結体、金属繊維焼結体上に、熱分解法、樹脂固着法、複合めっき法等により触媒濃度が $1 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ 程度になるように担持する。陽極給電体はチタンやカーボンとする。該給電体には、反応ガス及び液供給、生成ガス及び生成物の除去を速やかに行うために疎水性や親水性の材料を分散担持することが望ましい。又疎水性のシートを陰極と反対側の陽極裏面に形成すると反応面へのガス供給が制御できる。水素供給量は理論量の $1 \sim 2$ 倍程度で良く、原料水素は天然ガスや石油改質で生成した水素ガスを利用しても良いが、対極で発生する水素を利用すると経済的である。

反応物と生成物の分離及び生成物の搬送を確実にを行うために、電極-膜接合体の周囲にガスケットを配置でき、その厚さは $0.01 \sim 10 \text{ mm}$ が好ましい。材質は使用条件等に応じて選択すれば良く、例えば含フッ素樹脂やゴムが使用できる。

【 0 0 2 2 】

このようにして製造された官能基を有する熱可塑性樹脂と電極板の一体化は例えば次の例のようにして行えば良い。

好ましくは両者とも多孔性である電極板の間隙に、前もって薄いシート状に成形した熱可塑性樹脂膜を挟み、 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ で加熱して厚さが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の均質膜を得る。このときに成形効率を高めるために加圧しても良い。電極板は通常 10 nm から 0.1 mm の孔径の多孔部を有し、一体化の工程における前記加熱あるいは加圧により前記熱可塑性樹脂膜の一部が多孔部内に押出され、三次元的界面が形成され、電極板と熱可塑性樹脂膜が密着して接合体が製造される。

この電極板-イオン交換膜接合体は、このまま電気化学的な用途に使用できるが、電極板-熱可塑性樹脂膜接合体はこのままでは使用できない。しかし後者の接合体は保存がしやすく取扱いが容易であり、引き続いて行う変性処理によって遊離のイオン交換基が形成されて所定の用途に使用できるようになる。従って前記電極板-熱可塑性樹脂膜接合体は変性処理によってイオン交換基を付与できる前駆体として有用である。

【 0 0 2 3 】

前記変性処理は前述の官能基の種類に従って適宜実施される。該変性処理は通常加水分解であり、例えば前述した $-SO_2F$ 基は $-SO_3Na$ 基に加水分解される。この加水分解は5～50重量%のメタノールやジメチルスルホキシド等の有機溶媒と5～50重量%の水酸化アルカリ水溶液の混合溶液に対象とする化合物を添加することにより行う。この混合溶液は熱可塑性樹脂内に浸透しやすく反応時間が短縮できるが、この際に前記熱可塑性樹脂が膨潤して破壊される可能性がある。これを防止するためには、例えば有機溶媒を添加せずにアルカリ水溶液のみで加水分解を行えば良い。前記 $-SO_3Na$ 基や他の塩型の官能基は、必要に応じて塩酸や硫酸などにより $-SO_3H$ 基のスルホン酸基に変換し水洗することにより、H型のイオン交換基を有する電極-膜接合体が得られる。

なお加水分解工程等で膜が膨潤又は収縮し接合体を破壊することがあるため、強度の小さい熱可塑性樹脂やイオン交換膜の場合、10～20%の変形が許容される柔軟性を有することが望ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】

次に添付図面に基づいて本発明の電極-膜接合体の実施形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

図1は、本発明の電極-膜接合体を組み込んだ燃料電池の一実施態様を示す分解正面図、図2は図1の電極-膜接合体の一部破断側面図である。

本実施態様の電極-膜接合体1は、1対の多孔性電極つまり多孔性水素極2と多孔性酸素極3の間に高分子電解質膜4を挟んで成り、高分子電解質膜4の両面は水素極2と酸素極3の多孔部に圧入されて変形し高分子電解質膜4と両電極2及び3が互いに強固に密着している（図1では部材相互の位置関係を明確にするため、密着させていない）。前記高分子電解質膜4は組立て前には官能基を有する熱可塑性樹脂であり、該熱可塑性樹脂が柔軟性を有するため組立て時には前記多孔性電極2及び3の多孔部に進入又は圧入して前記電極と熱可塑性樹脂が強固に密着する。密着させた後に加水分解すると密着状態が保持されたまま熱可塑性樹脂成分がイオン交換膜に変換されて燃料電池として機能するようになる。

【0025】

水素極 2 の外面には額縁状の陽極ガスケット 5 に嵌合された水素極集電体 6 が接触し、該水素極集電体 6 は酸素供給口 7 と電解液取出口 8 を有する水素極室フレーム（給電体） 9 により前記高分子電解質膜 4 に向けて押圧され密着している。

又酸素極 3 の外面には額縁状の酸素極ガスケット 10 に嵌合された酸素極集電体 11 が接触し、該酸素極集電体 11 は水素供給口 12 と電解液取出口 13 を有する酸素極室フレーム（給電体） 14 により前記高分子電解質膜 4 に向けて押圧され密着している。

このような構成からなる燃料電池では、イオン交換容量が大きい高分子電解質膜を使用できるため、大電流を取出し易く高性能電池が実現できる。一般に高イオン交換容量のイオン交換容量は機械的強度が弱く工業的な操業に使用できないことが多いが、本実施態様の燃料電池では、高分子電解質膜の一部が多孔性電極の多孔部に進入又は圧入されて電極と高分子電解質膜が一体化して高分子電解質膜の機械的強度の弱さが強化されるため、工業的な操業に利用できる。

本実施態様では、電極－膜接合体を燃料電池用として説明したが、食塩電解等の工業用電解槽で使用しても良い。

【 0 0 2 6 】

次に本発明に係る電極－膜接合体及びその製造に関する実施例及び比較例を記載するが、これらは本発明を限定するものではない。

【 0 0 2 7 】

実施例 1

オートクレープ内で、保護された官能基を有するパーフルオロビニルエーテル $[\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFCF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}]$ モノマーを希釈剤である 1, 1, 2-トリクロロ 1, 2, 2-トリフロロエタンに 40 重量% になるように溶解させ、ラジカル反応開始剤を添加後に、T F E ガスを 2 kgf/cm^2 の圧力で注入しながら 40°C に加温して前記モノマーと T F E ガスを重合させて共重合体とした。

このようにして得られた共重合体の交換容量は 1.4 ミリ当量 / g 乾燥樹脂であった。生成した樹脂粉末を 280°C のホットローラーにより 0.005 mm 程度の薄いシートに成型し固体高分子電解質の前駆体（熱可塑性樹脂）とした。

【 0 0 2 8 】

次に酸化イリジウム触媒粉末を、フッ素系樹脂を懸濁させたアルコール溶媒に溶解混合したペーストを、チタン繊維焼結体（多孔性）上に熱処理により $100 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように固着させ、陽極とした。

白金を担持したカーボン粉末をフッ素樹脂に固着したシートを、0.5mm厚のジルコニウム繊維焼結体（多孔性）上に熱処理により $100 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように固着させ、陰極とした。この陰極の電極面積は 20 cm^2 であった。

前記多孔性陽極及び多孔性陰極間に、前記高分子固体電解質前駆体を挟み、軽く押し付けながら 280°C で加熱して、仕上がり的高分子固体電解質の厚さが約 $30 \mu\text{m}$ の均質な接合体を得た。この接合体は前駆体の樹脂成分の少なくとも一部が多孔性電極の孔内に進入又は圧入されて三次元的界面が有効に形成されたため、結果として良好な電極－高分子固体電解質前駆体界面が得られていることが断面観察により確認された。

【 0 0 2 9 】

有機溶媒であるメタノール50重量%と水酸化ナトリウム50重量%の混合溶液に前記接合体を浸漬して加水分解し、次に20重量%の塩酸水溶液に浸漬してスルホン酸型に変換してから十分に水洗した。

この接合体を3mmピッチの溝加工を施した給電体を兼ねるチタン製電極室内に、面圧が $5 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ となるようにボルト及びナットを使用して装着しセルを組んだ。

温度を 80°C とし、20Aの電流を流しながら、純水を毎分20mlとなるように陽極室に供給したところ、セル電圧は1.6Vであった。陰極室及び陽極室の出口からは、電流効率97%で、それぞれ純度99.9%及び99.99%の酸素ガス及び水素ガスが得られた。

【 0 0 3 0 】

比較例 1

実施例1で得られた共重合体を約0.05mmの薄いシートに成形した後、実施例1と同一条件で加水分解したところ、機械的強度が不足し単独で膜状物質を得ることができなかった。

【 0 0 3 1 】

実施例 2

白金（酸素還元極として）を担持したファーネスブラックカーボン粒子と白金-ルテニウム合金（水素酸化極として）を担持したファーネスブラックカーボン粒子を電極物質として、別々にフッ素樹脂及びナフサと混合し、アセトンで洗淨後、乾燥し、それぞれ130℃で炭素繊維製の多孔性基材上で焼成し、触媒担持量がそれぞれ100 g / m²である陰極及び陽極を調製した。電極面積は共に20 cm²であった。

これら 2 枚の電極間に実施例 1 で得られた高分子固体電解質前駆体を挟み、軽く押し付けながら280℃で加熱して、仕上がり的高分子固体電解質の厚さが約30 μ mの均質な接合体を得た。この接合体は前駆体の樹脂成分の少なくとも一部が多孔性電極の孔内に圧入されて三次元的界面が有効に形成されたため、結果として良好な電極-高分子固体電解質前駆体界面が得られていることが断面観察により確認された。

【 0 0 3 2 】

この接合体を水酸化ナトリウムの20重量%水溶液に浸漬して加水分解し、次に20重量%の塩酸水溶液に浸漬してスルホン酸型に変換してから十分に水洗した。

この接合体にニッケル発泡体をそれぞれの集電体として各電極の裏側に設置し、かつ実施例1の溝加工を施したチタン製電極室内に、面圧が5 kgf / cm²となるようにボルト及びナットを使用して装着しセルを組んだ。

温度を90℃とし、各電極室に水素及び酸素を毎分10 mlとなるように供給しながら、電圧と電流の関係を測定したところ、20 Aの電流でセル電圧は0.8 Vであった。

【 0 0 3 3 】

実施例 3

T F E ガスを4 kgf / cm²の圧力で注入しながら45℃に加温したこと以外は実施例 1 と同条件で共重合体を調製した。

このようにして得られた共重合体の交換容量は1.2ミリ当量 / g 乾燥樹脂であった。生成した樹脂粉末を280℃のホットローラーにより0.01 mm程度の薄いシー

トに成型し固体高分子電解質の前駆体（熱可塑性樹脂）とした。

この高分子固体電解質前駆体を使用し、実施例 2 と同じ操作により製造し、燃料電池に組み込んで電圧と電流の関係を測定したところ、20 A の電流でセル電圧は 0.75 V であった。

【 0 0 3 4 】

比較例 2

実施例 1 と同一条件で加水分解、スルホン酸型への変性及び水洗を行ったこと以外は、実施例 3 と同様にして予め高分子固体電解質を調製した。

この高分子固体電解質、実施例 2 の電極及び給電体を使用してセルを組み立てた。

温度を 90℃ とし、各電極室に水素及び酸素を毎分 10 ml となるように供給しながら、電圧と電流の関係を測定したところ、20 A の電流でセル電圧は 0.7 V であった。

【 0 0 3 5 】

【発明の効果】

本発明の第 1 の接合体は、少なくとも一方が多孔性である 1 対の電極板、及び該電極板間に位置しかつその一部が前記電極板の多孔部に進入し、加水分解により遊離のイオン交換基に変性できる官能基を有する熱可塑性樹脂とを含んで成ることを特徴とする電極－膜接合体である。

この電極－膜接合体は官能基が遊離の状態ではないため、このままでは電気化学的な用途に使用できない。該用途に使用するためには、変形処理を行って官能基を脱離させる必要があるが、該接合体は保存がしやすく取扱いが容易である。従って前記電極板－熱可塑性樹脂膜接合体は変性処理によってイオン交換基を付与できる前駆体として有用である。

【 0 0 3 6 】

前記電極板－熱可塑性樹脂膜接合体の熱可塑性樹脂は、スルホン酸基へ変性できる官能基を有する含フッ素イオン交換樹脂や、テトラフルオロエチレンと、スルホニルフルオリドを官能基として有するフルオロビニル化合物の共重合体とすることができる。

又熱可塑性樹脂はホスホン酸基を有する含フッ素イオン交換樹脂の前駆体であるフルオロビニル化合物との共重合体とすることができる。

又本発明の他の接合体は、少なくとも一方が多孔性である 1 対の電極板、及び該電極板間に位置しかつその一部が前記電極板の多孔部に進入し、遊離のイオン交換基を有するイオン交換膜とを含んで成ることを特徴とする電極-膜接合体である。

【0037】

この接合体では、イオン交換容量を大きくするため重合度を低くしたりイオン交換基の濃度を高くした機械的強度の比較的弱いイオン交換膜を使用しても該イオン交換膜の一部が電極板の多孔部に進入して両者が強固に密着するため、イオン交換膜の機械的強度の弱さが電極板により強化され、欠点が解消される。

このように本発明の電極-膜接合体ではイオン交換容量の高いイオン交換膜をその機械的強度の弱さを補完した状態で使用できるため、燃料電池やゼロギャップ型電解槽用の高性能電極として利用できる。

【0038】

更に本発明方法は、少なくとも一方が多孔性である 1 対の電極板間に、加水分解により遊離のイオン交換基に変性できる官能基を有する熱可塑性樹脂を位置させ、外力を加えて前記熱可塑性樹脂を変形させてその一部を前記多孔性電極板の多孔部に進入して一体化し、次いで加水分解により前記保護基を離脱させて遊離のイオン交換基に変性することを特徴とする電極-膜接合体の製造方法である。

本発明方法では、官能基が保護され良好な弾性変形が可能な状態で熱可塑性樹脂の成形及び電極板との一体化を行えるため、電極板と熱可塑性樹脂間に強固な密着が得られ、その後熱可塑性樹脂の官能基を変性するため、変性後のイオン交換膜と電極板との接合に悪影響が及ぶことがなく、機械的強度及びイオン交換容量が共に優れた電極-膜接合体が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電極-膜接合体を組み込んだ燃料電池の一実施態様を示す分解正面図

【図 2】

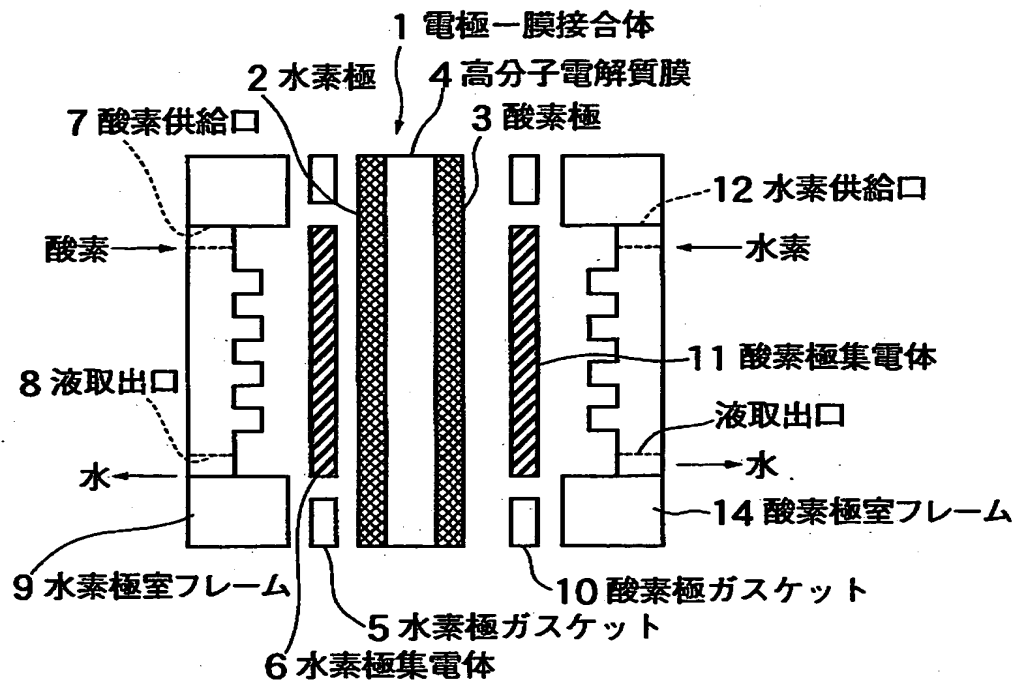
図 1 の電極－膜接合体の一部破断側面図。

【符号の説明】

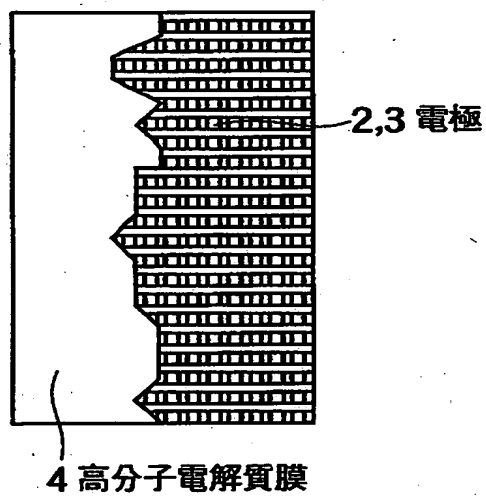
- 1 電極－膜接合体
- 2 多孔性水素ガス陽極
- 3 多孔性酸素ガス陰極
- 4 イオン交換膜
- 5 陽極ガスカート
- 6 陽極給電体
- 9 陽極室フレーム
- 10 陰極ガスカート
- 11 陰極給電体
- 14 陰極室フレーム

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン交換容量が大きい高性能イオン交換膜を使用して燃料電池等を構成することを試みてもイオン交換膜の機械的強度が弱いため実用に耐える燃料電池等が提供できなかった。

【解決手段】 陽極2及び陰極3を多孔性とし、イオン交換膜4の一部を前記陽極や陰極の多孔部に進入させて機械的に一体化させ陽極及び陰極によりイオン交換膜の機械的強度の弱さを補完させ、工業的な電解槽や燃料電池に使用できる電極-膜接合体とする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390014579]

1. 変更年月日 1994年 9月29日
[変更理由] 住所変更
住 所 神奈川県藤沢市遠藤2023番15
氏 名 ペルメレック電極株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [599034158]

1. 変更年月日 1999年 3月12日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市磯子区坂下町11番33-107号

氏 名 有限会社 ミレーヌコーポレーション